

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 99/06059

EP99/6059

pwk

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

091762039



REC'D	09 DEC 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

4

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Kationische Polymerisate und ihre Verwendung"

am 24. August 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 F und A 61 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. September 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

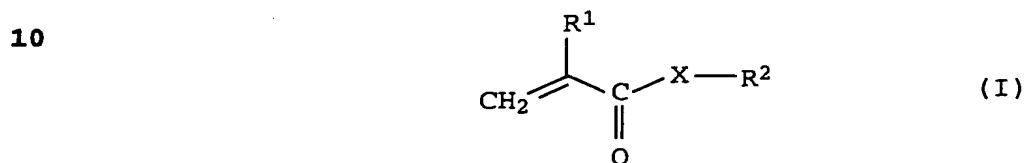
Ebert

Aktenzeichen: 198 38 196.4

Patentansprüche

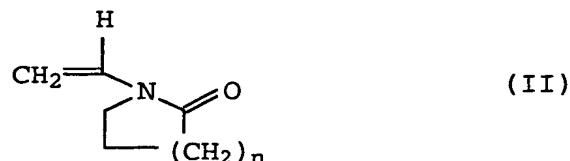
- ## **5** 1. Kationische Polymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

(a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I



15 X = O, NR¹,
 R¹ = H, C₁-C₈-Alkyl,
 R² = tert.-Butyl,

(b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II



mit $n = 1$ bis 3 ,

30 (c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe.

wobei bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (a), (b) und (c), des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit $R^2 = C_8-C_{22}\text{-Alkyl}$ ersetzt sein können.

- 35**

2. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch radikalische Copolymerisation von

40

 - (a) 51 bis 65 Gew.-% des Monomeren der Formel I,
 - (b) 7 bis 39 Gew.-% des Monomeren der Formel II,
 - (c) 10 bis 30 Gew.-% des aminhaltigen Monomeren.

B1

3. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (a) tert.-Butylacrylat, N-tert.-Butyl-acrylamid und/oder tert.-Butylmethacrylat bedeutet.
- 5 4. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (b) Vinylpyrrolidon und/oder Vinylcaprolactam ist.
5. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (c) Dimethylaminoalkyl-(meth)acrylat und/oder Dimethylaminoalkyl-(meth)acrylamid ist.
- 10 6. Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Monomeren der Formel I mit $R^2 = C_8-C_{22}$ -Alkyl um N-Octylacrylamid, Lauryl(meth)acrylat oder Stearyl(meth)-acrylat handelt.
- 15 7. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 6 für kosmetische Zubereitungen.
- 20 8. Verwendung nach Anspruch 7 als Festigerpolymer in Haarspray, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel oder Shampoos.
9. Kosmetikpräparate, enthaltend ein Polymer nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Präparat.
- 25 10. Kosmetikpräparate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit einer einwertigen Säure, bevorzugt mit einer mehrwertigen Säure oder einer Polycarbonsäure, teil- oder neutralisiert wird, oder mit einem Quaternisierungs-mittel quaternisiert wird.
- 30 11. Kosmetikpräparate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit Phosphorsäure oder einem Säuregemisch mit Phosphorsäure teil- oder vollständig neutralisiert wird.
- 35 12. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer Glastemperatur > 25°C und einem K-Wert von 25 bis 70, vorzugsweise 35 bis 50, für die Haarkosmetik.

40

45

13. Haarkosmetikpräparate, enthaltend

- (a) 0,2 bis 20 Gew.-% eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 5 (b) 0 bis 10 Gew.-% eines konventionellen Haarfestigerpolymers,
- 10 (c) 0 bis 1 Gew.-% einer wasserdispergierbaren siloxanhaltigen Verbindung.
- (d) 30 bis 99,5 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches aus Alkohol und Wasser.
- 15 (e) 0 bis 60 Gew.-% eines Treibmittels aus Dimethylether und/oder Propan/Butan.
- (f) 0 bis 0,3 Gew.-% eines kosmetisch geeigneten Zusatzstoffes.

20

25

30

35

40

45

M 00.10.89

sehr klebrig und verlieren bei hoher Luftfeuchtigkeit an Festigungswirkung.

Anionische Polymere mit Propan/Butan-Verträglichkeit sind bereits 5 bekannt, unter anderem Polymere auf Basis von tert.-Butylacrylat bzw. tert.-Butylmethacrylat.

Die EP-A-379 082 beschreibt z.B. ein Haarfestigungsmittel, enthalten als Filmbildner ein Copolymerisat, welches

10

- A) 75 bis 99 Gew.-% tert.-Butyl(meth)acrylat,
- B) 1 bis 25 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
- C) 0 bis 10 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren hydrophoben Monomeren

15

einpolymerisiert enthält. Haarfestigungsmittel auf Basis dieser Copolymeren, die nur die Komponenten A) und B) enthalten, machen das Haar zu hart und weisen eine zu geringe Propan/Butan-Verträglichkeit auf. Copolymeren, die zusätzlich ein Monomer C) enthalten, sind bezüglich ihrer Auswaschbarkeit Verbesserungswürdig.

20

Die DE-A-43 14 305 beschreibt wie die EP-A-379 082 ein Haarfestigerpolymer auf Basis von tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure, welches 0 bis 60 Gew.-% eines C₁- bis 25 C₁₈-Alkyl(meth)acrylats oder einer Mischung davon mit N-C₁- bis -C₁₈-Alkyl(meth)acrylamiden einpolymerisiert enthält. Zusätzliche Monomere mit einer Kohlenstoffzahl von mehr als 8 führen zwar unter Umständen zu einer besseren Propan/Butan-Verträglichkeit, wobei jedoch gleichzeitig die Auswaschbarkeit deutlich ver- 30 schlechtert wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue kosmetische Mittel, insbesondere Haarbehandlungsmittel, zur Verfügung zu stellen, die neben den guten festigenden Eigenschaften 35 eine hohe Treibgasverträglichkeit aufweisen und im wesentlichen keinen "Flaking"-Effekt zeigen. Vorzugsweise sollen diese Mittel dem Haar Glätte und Geschmeidigkeit verleihen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch 40 kosmetische Mittel gelöst wird, die wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares kationisches Polymer enthalten, das erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von

M 04.10.98

Kationische Polymerisate und ihre Verwendung

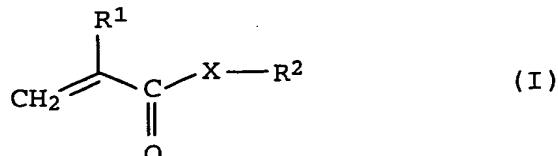
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

(a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I

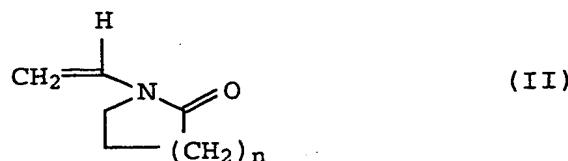
10



15

X = O, NR¹,
 R¹ = H, C₁-C₈-Alkyl,
 R² = tert.-Butyl,

20 (b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II



25

mit $n = 1$ bis 3 ,

(c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers
30 mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe,

wobei bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (a), (b) und (c), des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit $R^2 = C_8-C_{22}\text{-Alkyl}$ ersetzt sein können.

35

In der Kosmetik werden Polymere mit filmbildenden Eigenschaften zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Diese Haarbehandlungsmittel enthalten im allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch auf Alkohol und Wasser.

Haarfestigungsmittel werden im allgemeinen in Form von wäßrig-alkoholischen Lösungen auf die Haare aufgesprüht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden die Haare an den gegenseitigen Berührungs punkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymere sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits

aber sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben. Um eine möglichst effiziente Haarfestigerwirkung zu erzielen, ist es außerdem 5 wünschenswert, Polymere einzusetzen, welche ein relativ hohes Molekulargewicht und eine relativ hohe Glastemperatur (mindestens 15°C) besitzen.

Eine weitere Anforderung an Haarbehandlungsmittel ist, dem Haar 10 ein natürliches Aussehen und Glanz zu verleihen, z.B. auch dann, wenn es sich um von Natur aus besonders kräftiges und/oder dunkles Haar handelt.

Ein Nachteil vieler bekannter Haarfestigerpolymere ist der 15 sogenannte "Flaking"-Effekt, d.h. nach dem Auskämmen bleibt ein weißer, schuppenförmiger Rest auf dem Haar zurück. Dies wird von den Anwendern im allgemeinen als äußerst unangenehm empfunden. Der "Flaking"-Effekt tritt besonders deutlich bei Personen mit dunkler Haarfarbe und/oder besonders kräftigen Haaren auf. Die 20 Einsatzmöglichkeit von Haarfestigerformulierungen, die diesen Effekt aufweisen, ist somit insbesondere auf dem asiatischen Markt deutlich beeinträchtigt. Als mögliche Ursache für den "Flaking"-Effekt werden u.a. die chemische Struktur der eingesetzten Haarfestigerpolymere und insbesondere die Partikelgröße 25 des Sprays angesehen.

Neben den zuvor genannten Eigenschaften sollen Haarfestigerpolymere daher vorzugsweise eine hohe Treibgasverträglichkeit aufweisen, um eine Formulierung in Spraydosen unter möglichst hohem 30 Druck zuzulassen. Dies gilt sowohl für die klassischen Treibmittel auf Propan/Butan-Basis als auch für deren Ersatzstoffe, z.B. auf Dimethyletherbasis.

Kationische Haarfestigerpolymere sind beispielsweise aus 35 US 3,914,403 und US 3,954,960 und US 4,057,533 bekannt.

Diese Polymere bestehen aus Vinylpyrrolidon, einem quaternierbaren Monomer, beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) und gegebenenfalls einem weiteren Monomer.

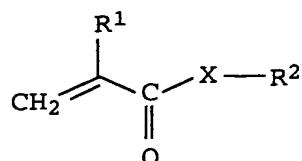
40 WO 90/01920, WO 96/19966 und WO 96/20694 beschreiben Polymere aus Vinylpyrrolidon, einem quaternierbaren Monomer und bis zu 49 % eines weiteren hydrophoben Polymers.

45 Die Verträglichkeit dieser Polymere mit dem Treibmittel Propan/Butan ist jedoch nicht für alle gewünschten Anwendungen ausreichend. Außerdem sind die Produkte aufgrund des hohen VP-Anteils

M 02.10.99
4

(a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I

5

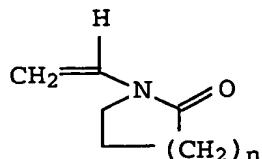


(I)

- X = O, NR¹,
 R¹ = H, C₁-C₈-Alkyl,
 10 R² = tert.-Butyl,

(b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II

15



(II)

mit n = 1 bis 3,

20

(c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe,

wobei bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (a), (b) und (c), des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit R² = C₈-C₂₂-Alkyl 25 ersetzt sein können.

Als bevorzugte Monomere (a) kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der R¹ H und CH₃ und X O und NH bedeuten; besonders 30 bevorzugt sind tert.-Butylacrylat, N-tert.-Butylacrylamid und/ oder tert.-Butylmethacrylat.

Monomer I kann auch aus Mischungen mit unterschiedlicher Bedeutung von R¹ und X bestehen, wobei bevorzugt die Monomeren (a) 35 mit der Bedeutung X = NR¹ nur in Mengen bis zu 20 Gew.-% bezogen auf (a), (b) und (c) eingesetzt werden.

Das Monomer (a) wird bevorzugt in Mengen von 51 bis 65 Gew.-%, Monomer (b) bevorzugt in Mengen von 7 bis 39 Gew.-% und Monomer 40 (c) bevorzugt in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt der Ausdruck "C₈-C₂₂-Alkyl" geradkettige, verzweigte und cyclische Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige 45 und insbesonders um verzweigte Alkylgruppen.

Als Monomer der Formel I, in der R² = C₈-C₁₂-Alkyl bedeutet, sind die folgenden Verbindungen bevorzugt:

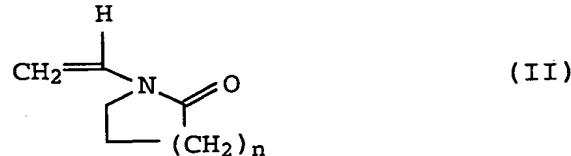
n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat,
 Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)-
 5 acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat,
 Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Pamityl-
 (meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat,
 Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl-
 (meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat,
 10 Palmitoeynl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)-
 acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen
 davon sowie n-tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid,
 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acryl-
 amid, n-Nonyl(meth)acrylamid, n-Decyl(meth)acrylamid, n-Undecyl-
 15 (meth)acrylamid, Tridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acryl-
 amid, Pentadecyl(meth)acrylamid, Palmityl(meth)acrylamid, Hepta-
 decyl(meth)acrylamid, Nonadecyl(meth)acrylamid, Arrachinyl-
 (meth)acrylamid, Behenyl(meth)acrylamid, Lignocerenyl(meth)acryl-
 amid, Cerotinyl(meth)acrylamid, Melissinyl(meth)acrylamid,
 20 Palmitoleinyl(meth)acrylamid, Oleyl(meth)acrylamid, Linolyl-
 (meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid
 und Mischung davon.

Ganz besonders bevorzugt sind:

25 N-Octyl(meth)acrylamid, Laurylacryl(meth)acrylat und
 Stearyl(meth)acrylat, wobei der Ausdruck "(Meth)acrylat"
 die Methacrylate und Acrylate einschließt.

Monomere (b) sind Verbindungen der Struktur II

30



35

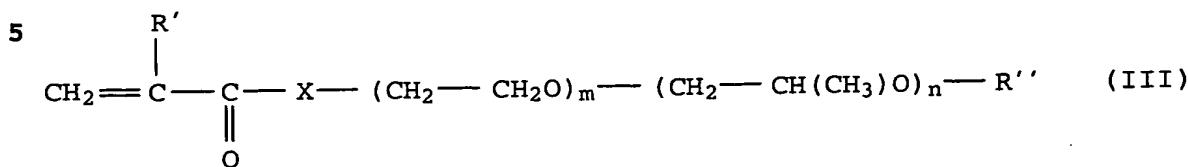
mit n = 1 bis 3,

bevorzugt sind Vinylpyrrolidon (VP), Vinylcaprolactam (VCap) oder
 Mischungen davon.

40

45

Ein Teil von (II), bis zu 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamten (a) + (b) + (c), kann durch ein hydrophiles nichtionisches Monomer der Struktur III ersetzt sein



10 $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{X} = \text{O}, \text{NH}$

$m = 0$ bis 50

$n = 0$ bis 50

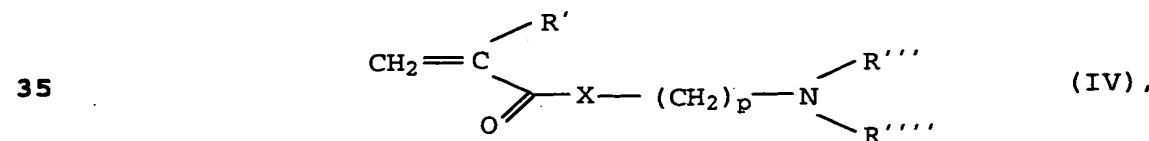
$m + n \geq 5$

15 $\text{R}'' = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl oder Phenyl.}$

In der Formel III bedeutet R'' bevorzugt ein Wasserstoffatom und eine $\text{C}_1\text{-4-Alkylgruppe}$, wobei eine Methylgruppe insbesondere bevorzugt ist. Beispiele eines solchen (Meth)acrylat-Monomers umfassen
 20 Hydroxy(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Polyethylen-glycolmono(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglycol-mono(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglycolmono(meth)acrylat, Butoxypolyethylenglycolmono(meth)acrylat und Phenoxy(polyethylen-glycolmono(meth)acrylat.

Als Monomere (c) werden solche Monomere eingesetzt, die mindestens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine aminhaltige Gruppe besitzen.

30 Bevorzugte Monomere (c) sind Verbindungen, dargestellt durch die folgende allgemeine Struktur IV



wobei

40

$\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{X} = \text{O}, \text{NH}$

$\text{R}''', \text{R}'''' =$ gleich oder verschieden sind und für
 $\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{tert.}-\text{C}_4\text{H}_9$ stehen können

45 $p = 1$ bis 5

7
17.08.1999

Besonders geeignete Monomere (c) sind:

- N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat
- N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat
- N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid
- N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.

5

Ganz besonders geeignete Monomere (c) sind:

- N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat
- N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid
- N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid.

10

Die Monomeren (c) werden in Mengen von 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

15 Die Monomeren der Gruppen (a) bis (c) können jeweils einzeln oder im Gemisch mit weiteren Monomeren der gleichen Gruppe eingesetzt werden.

Die Herstellung der Polymerivate kann nach den an sich bekannten Verfahren der radikalisch initiierten Polymerisation, z.B. durch Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Fällungspolymerisation, Umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Umgekehrte Emulsionspolymerisation erfolgen, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.

25

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung als Lösungspolymerisation in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Mischungen dieser Lösungsmittel. Man wählt die Mengen an Monomeren und Lösungsmitteln zweckmäßigerweise so, daß 30 bis 30 70 gew.-%ige Lösungen entstehen.

Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 50 bis 140°C und bei Normaldruck oder unter Eigendruck.

35 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butyl-40 peroxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme wie Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumsulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise in

10.00

Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

Die Kosmetikpräparate enthalten bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-% des 5 Polymers.

Die Polymeren in den Kosmetikpräparaten werden bevorzugt entweder mit einer einwertigen Säure, besonders bevorzugt mit einer mehrwertigen Säure oder einer Polycarbonsäure, teil- oder 10 neutralisiert, oder mit einem Quaternisierungsmittel (Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat) in üblicher Weise quaternisiert.

Das Polymerisat wird insbesondere mit Phosphorsäure oder Säuregemisch mit Phosphorsäure teil- oder vollständig neutralisiert.

15 Als Säuren können eingesetzt werden organische Säuren (z.B. Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure) oder mineralische Säuren (z.B. Salzsäure, H_2SO_4 , H_3PO_4).

20 Um den Rest-Vinylactam(VP oder VCap)-Gehalt niedrig zu erhalten, wird die Produktlösung nach der Polymerisation mit 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan (Trigonox 101) bei ca. 130°C/3-10 h nachpolymerisiert. Damit wird der Restgehalt an Vinylactam-Monomeren auf < 100 ppm gesenkt.

25 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerivate für kosmetische Zubereitung, insbesondere als Festigerpolymer in Haarspray, Schaumfestiger, Haarmousse, Haargel und Shampoos. Aber auch in anderen kosmetischen Formulierungen wie 30 Nagellacken lassen sich die erfindungsgemäßen Polymere einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Polymerivate weisen bevorzugt eine Glasperatur von über 25°C und einen K-Wert von 25 bis 70, vorzugsweise 25 bis 50 (gemessen nach Fikentscher) auf.

35 Die Erfindung betrifft außerdem Haarkosmetikpräparate, enthaltend

(a) 0,2 bis 20 Gew.-% eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

40 (b) 0 bis 10 Gew.-% eines konventionellen Haarfestigerpolymers,

(c) 0 bis 1 Gew.-% einer wasserdispergierbaren siloxanhaltigen Verbindung.

45

- (d) 30 bis 99,5 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches aus Alkohol, insbesondere Ethanol, und Wasser.
- (e) 0 bis 60 Gew.-% eines Treibmittels aus Dimethylether und/oder Propan/Butan.
- 5 (f) 0 bis 0,3 Gew.-% eines kosmetisch geeigneten Zusatzstoffes.

Man kann die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere auch mit 10 herkömmlichen Haarkosmetik-Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen. Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymeren eignen sich beispielsweise

- 15 - kationische (quaternisierte) Polymere, z.B. kationische Polyacrylatcopolymere auf Basis von N-Vinylactamen und deren Derivaten (N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam etc.) sowie übliche kationische Haarconditionerpolymere, z.B. Luviquat® (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid), Luviquat® Hold (Copolymerisat aus quaternisiertem 20 N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose 25 mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc.;
- 30 - nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z.B. Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z.B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen;
- 35 - amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomor® (Delft National) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 40 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische 45 Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind;

10.00

- nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).
- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere eignen sich allgemein als Haarfestigerpolymer mit Konditionierungswirkung in kosmetischen Zubereitungen, vor allem in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haar-emulsionen, Spaltenfluids, Egalisierungsmitteln für Dauerwellen,
- 10 10 'Hot-Oil-Treatment'-Präparate, Conditioner, Shampoos, Festiger-lotionen oder Haarsprays.

Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zu-
bereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse
15 appliziert werden. Bevorzugt ist die Verwendung als Haarspray.

Die haarkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungs-gemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln wie Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen noch in der Kosmetik übliche Zusätze wie
20 Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöl, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe und weitere übliche Additive ent-halten.

25 Allgemeine Herstellungsvorschrift (Lösungspolymerisation)

Beispiel 1

- Zulauf 1: 1200 g Monomergemisch aus 612 g tert.-Butylacrylat,
30 120 g Dimethylaminopropylacrylamid und 468 g Vinyl-pyrrolidon
- Zulauf 2: 2,4 g Wako V59 = 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)
in 450 g Ethanol
- Zulauf 3: 3,6 g Wako V59 in 90 g Ethanol
- 35 Zulauf 4: 77 g 40 %ig (in Ethanol) Phosphorsäure

Eine Mischung aus 240 g Zulauf 1, 60 g Zulauf 2 und 270 g Ethanol wurde auf 75°C erwärmt. Nach dem Anspringen der Polymerisation, erkennbar an einer Viskositätserhöhung, wurde der Rest des
40 Zulaufs 1 in 4 h und Zulaufs 2 in 5 h bei 78°C unter Rühren zugegeben und noch 4 g bei 80°C polymerisiert. Nach Zudosierung von Zulauf 3 in 1/2 h wurde das Produkt 8 g/80°C nachpoly-merisiert. Bei einer Temperatur von etwa 40°C unter Rühren wurde Zulauf 4 in ca. 30 min zudosiert. Man erhielt eine klare hell-
45 gelbe Lösung.

Analog können die anderen Produkte der folgenden Tabelle hergestellt werden. Die Polymere haben einen K-Wert (gemessen in 1 %iger ethanolischer Lösung) von 37 bis etwa 45 und eine Pro/Bu-Verträglichkeit > 60 %.

5

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Werte für die Zusammensetzung (Gew.-%), die Curl-Retention, die Festigung, das "Flaking" und die Filmeigenschaften (die Klebrigkeits, die Auswaschbarkeit und den Griff).

10

Beispiele

15

20

25

	TBA	TMBA	NtBAM	SMA	DMAPMA	VP	VCap	Curl *) Reten-tion [%]	Festig-gung *)	Flak-ing *)	Film *) Klebrig./ Auswasch/ Griff
1	51	--	--	--	10	39	--	75	2	2	2 / 2 / 1-2
2	55	--	--	--	15	30	--	79	1-2	1-2	1-2 / 1-2 / 1-2
3	40	15	--	--	16	29	--	83	1-2	2	1-2 / 2 / 2
4	40	--	15	..	16	29	--	87	1-2	2	1-2 / 2 / 1-2
5	45	--	--	10	16	29	--	83	1-2	1	2 / 2 / 1
6	55	--	--	--	17	28	--	87	1-2	1	1-2 / 1-2 / 1
7	59	--	--	--	23	18	--	71	1-2	1-2	2 / 1 / 1-2
8	63	--	--	--	30	7	--	76	2	2	2-3 / 1 / 1-2
9	60	--	--	--	30	--	10	80	1-2	2	1-2 / 1-2 / 1-2

*) Curl retention, Festigung, Flaking und Film wurden von der VOC 95-aerosol Haarspray-Formulierung (mit 50 Tl. Pro/Bu.) ermittelt

30 TBA: tert.-Butylacrylat

VP: Vinylpyrrolidon

TMBA: tert.-Butylmethacrylat

VCap: Vinylcaprolactam

NtBAM: tert.-Butylacrylamid

DMAPMA: Dimethylaminopropylmethacrylamid

SMA: Stearinmethacrylat

35 Die Curl-Retention ist ein Maß für die haarfestigende Wirkung unter extremen klimatischen Bedingungen. Sie wird im Modellversuch an Haarlocken gemessen, die durch eine übliche Wasserwelle an ca. 15 cm langen Haaren erzeugt und mit der jeweiligen Sprayzubereitung aus 10 cm Entfernung 4 sec lang besprüht worden sind.

40 Nach einer Verweilzeit von 5 h der aufgehängten Locken in einer Klimakammer bei 25°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die relative Verformung (Aufweitung) der Locken, bezogen auf ihre ursprüngliche Form, bestimmt. Ein hoher Wert bedeutet eine hohe Festigungswirkung, d.h. bei 100 % bliebe die ursprüngliche Form

45 vollständig erhalten.

Die Festigungstest (die Stärke der Festigung eines Polymers die Haare am Modellkopf), der Flaking (Restpolymer am Haar nach dem Ausbürsten), die Klebrigkeits, die Auswaschbarkeit des Polymers aus dem Haar und der Griff (das Anföhren des behandelten Haares) wurden jeweils mit Noten von 1 bis 4 von Fachleuten beurteilt; dabei bedeutet:

1 = sehr gut

2 = gut

3 = noch gut

10 4 = schlecht

Anwendungstechnische Beispiele

- Aerosole Haarsprays:

15

VOC 95	= Polymer Nr. 1 bis 9	5 Tl.
	Ethanol	55 Tl.
	Pro/Bu	40 Tl.
	Zusatz: Silikon, Parfum	

20

VOC 95	= Polymer Nr. 1 bis 9	5 Tl.
	Ethanol	45 Tl.
	Pro/Bu	50 Tl.
	Zusatz: Silikon, Parfum	

25

VOC 80	= Polymer Nr. 1 bis 9	5 Tl.
	Wasser	15 Tl.
	Ethanol	40 Tl.
	DME	40 Tl.
	Zusatz: Silikon, Parfum	

30

VOC 55	= Polymer Nr. 1 bis 9	3 Tl.
	Wasser	42 Tl.
	Ethanol	15 Tl.
	DME	40 Tl.
	Zusatz: Silikon, Parfum	

35

- Pumpsprays:

40

VOC 95	= Polymer Nr. 1 bis 9	5 Tl.
	Ethanol	95 Tl.
	Zusatz: Silikon, Parfum	

45

VOC 80	= Polymer Nr. 1 bis 9	5 Tl.
	Wasser	15 Tl.
	Ethanol	80 Tl.
	Zusatz: Silikon, Parfum	

M 02.10.03

Kationische Polymerivate und ihre Verwendung

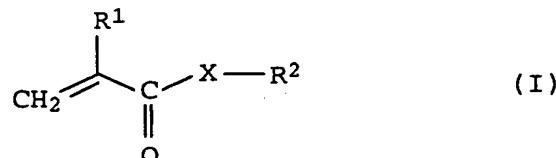
Zusammenfassung

5

Kationische Polymerivate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

(a) 50 bis 70 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel I

10

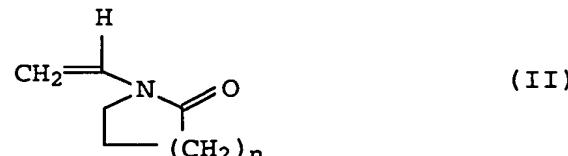


15

$\text{X} = \text{O}, \text{NR}^1,$
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl},$
 $\text{R}^2 = \text{tert.-Butyl},$

20 (b) 5 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren der Formel II

25



mit $n = 1$ bis 3,

(c) 5 bis 40 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers
30 mit mindestens einer aminhaltigen Gruppe,

wobei bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (a), (b) und (c), des Monomeren (a) durch ein Monomer der Formel I mit $\text{R}^2 = \text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Alkyl}$ ersetzt sein können.

35

40

45